

BEST AVAILABLE COPY

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05277378 A

(43) Date of publication of application: 26.10.93

(51) Int. Cl **B01J 35/04**
B01D 53/36
B01J 23/86
B01J 35/04
C22C 38/00
C22C 38/26

(21) Application number: 04077649

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22) Date of filing: 31.03.92

(72) Inventor: FUKAYA MASUHIRO
OMURA KEIICHI
YAMANAKA MIKIO

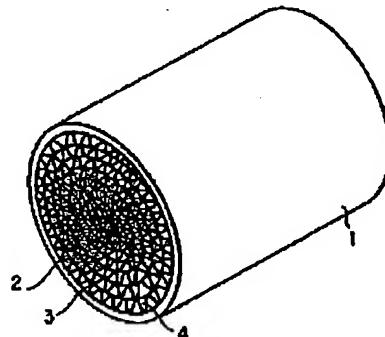
(54) **FE-CR-AL ALLOY FOIL FOR HIGHLY
HEAT-RESISTANT AUTOMOBILE CATALYST
METAL CARRIER**

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an alloy foil capable of withstanding a high-temp. engine exhaust by adding a misch. metal contg. inexpensive Y and rare-earth elements to an Fe-Cr-Al alloy to secure oxidation resistance and further adding at least one kind between Nb and Ta.

CONSTITUTION: This foil is formed from an alloy contg., by weight, 0.01-0.5% Ym (Ym consists of about 60% Y, about 35% of heavy rare-earth elements such as Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and about 5% of light rare-earth elements such as La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm and Eu), 4.5-6.5% Al, 13-25% Cr, $\leq 0.025\%$ C, $\leq 0.02\%$ N, where $(C+N) \leq 0.03\%$, and at least one between $(93.C\%/12+93.N\%/14) \times 1.2$ to 3% Nb and $(181.C\%/12+181.N\%/14) \times 1.5$ to 3% Ta, where $(Nb+Ta) \leq 3\%$, and the balance Fe with inevitable impurities, and a flat sheet 2 and a corrugated sheet 3 are formed with the foil.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-277378

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/04	3 0 1 P	7821-4G		
B 0 1 D 53/36		C 9042-4D		
B 0 1 J 23/86		A 8017-4G		
35/04	3 2 1 A	7821-4G		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-77649
(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72)発明者 深谷 益啓
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(72)発明者 大村 圭一
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(72)発明者 山中 幹雄
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

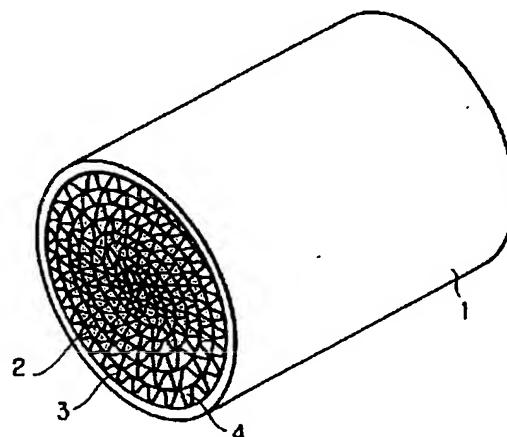
(54)【発明の名称】自動車触媒高耐熱型メタル担体用Fe-Cr-Al系合金箔

(57)【要約】

【目的】900℃以上の排気ガスにも耐えられる高耐熱型メタル担体を構成するところの、構造耐久性に優れ、かつ熱間加工性、熱延板韌性等の製造性にも優れた耐熱ステンレス鋼箔を提供することを目的とする。

【構成】Fe-Cr-Al合金に、安価なYミッシュ(Y 60%程度、Gd-Luの重希土の35%程度およびLa-Euの軽希土5%程度から構成される。)を添加して耐酸化性を確保し、さらにNb, Ta, Mo, Wのうち少なくとも一種以上添加することによって該合金の高温耐力を改善する。

【効果】900~1000℃の排気ガスによるエンジン冷熱耐久試験に耐えられる。加えて製造コストをより低く抑えることが可能である。



1…外筒
2…平板
3…波板
4…セル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

Y_m : 0.01%超0.5%以下 (ただしY_mは、Yを60%程度、希土類元素のうちGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの重希土を35%程度および希土類元素のうちLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euの軽希土を5%程度から構成される。)

A₁ : 4.5%以上6.5%以下

C_r : 13%以上25%以下

C : 0.025%以下

10

N : 0.02%以下

C+N : 0.03%以下に加えて

Nb : (93·C% / 12 + 93·N% / 14) × 1.2以上3%以下または

Ta : (181·C% / 12 + 181·N% / 14) × 1.5以上3%以下の少くとも一種を

Nb+Ta : 3%以下

で含み、かつ残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする自動車触媒高耐熱型メタル担体用Fe-Cr-Al系合金箔。

20

【請求項2】 さらに重量%で

Mo : 1%以上4%以下または

W : 1%以上4%以下の少くとも一種を

Mo+W : 4%以下で含む請求項1記載の自動車触媒高耐熱型メタル担体用Fe-Cr-Al系合金箔。

【請求項3】 重量%で

Y_m : 0.01%超0.5%以下 (ただしY_mは、Y60%程度、希土類元素のうちGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの重希土を35%程度および希土類元素のうちLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euの軽希土を5%程度から構成される。)

30

A₁ : 4.5%以上6.5%以下

C_r : 13%以上25%以下

C : 0.025%以下

N : 0.02%以下

C+N : 0.03%以下に加えて

Mo : 1%以上4%以下または

W : 1%以上4%以下の少くとも一種を

Mo+W : 4%以下

で含み、かつ残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする自動車触媒高耐熱型メタル担体用Fe-Cr-Al系合金箔。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車エンジン排気ガスの高温化に耐え得る自動車触媒用高耐熱型メタル担体用に使用される耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼箔に関する。さらに詳しくは、耐酸化性、製造性とともに特に高温耐力に優れているため、ハニカム体を構成した場合その構造上の耐久性を著しく向上せしめ得

50

るFe-Cr-Al系合金箔に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車排気を無害化するための触媒の担体として、従来、コーポライトを主成分とするセラミックハニカムが多用されてきたが、近年、ステンレス鋼箔製のメタルハニカムの利点が認識されて、一部の高級乗用車から搭載が始まり徐々にその数が増加しつつある。メタルハニカムの利点は、①セラミックハニカムに比較してエンジン始動時の温度上昇が速く、それだけ早く触媒の浄化能が機能して有毒ガスの放出量を小さくすることができる、②セラミックハニカムに比べて壁厚が半分以下で、それだけ排気抵抗が小さくなつてエンジンの出力損失が少い、③ハニカムの単位体積当たりの表面積が大きく、相対的に小型化が可能である、④セラミックハニカムではインコネル又は高級ステンレスのワイヤー製のクッション材が外筒との間に必要で、その耐熱性不足のため高温化に制約があったが、メタルハニカムでは外筒に直接ハニカムを接合するのでクッション材は必要なく、エンジンマニホールド直下のより高温部に配置して浄化能の早期立ち上げが可能等である。メタルハニカムはセラミックハニカムに比べてより高温での使用が可能ではあるが直近では、CAFEや排ガス規制の強化を背景として、自動車用エンジンはリーン・バーン、高速低燃費のニーズが高まり、自動車エンジンからの排気温度はさらに上昇の傾向にあり、従来のメタル・ハニカムでは耐熱性が不足する場合が生じてきた。すなわち従来のメタルハニカムはエンジンマニホールドの直下で使われるものでも入りガスの温度は最高でも850℃程度であったが、直近では入りガス温度が900℃~1000℃にも達するケースが出ており、従来型のメタルハニカムではこれら厳しい耐久試験に耐えられなくなってきた。

【0003】従来は例えば「日経メカニカル」1991年1月20号の70~80頁に記載されている通り、メタルハニカムの耐熱性の向上のためにはこれを構成するハニカム材の耐酸化性を向上させることが必要要件の第一と考えられていた。このため、例えば特開昭50-92286号、同51-48473号および同57-71898号の各公報に開示されているごとく、メタルハニカム用箔材として耐酸化性および皮膜の密着性が注目され、それゆえその素材としては一般に耐酸化性、皮膜の密着性に優れているために旧来より電熱線や暖房器具の高温部材として広く使用してきたFe-Cr-Al系合金をベースに、その耐酸化性あるいは触媒の直接担持体である活性アルミナ (γ -Al₂O₃) コート層との密着性を改善した箔が用いられている。上記各公報に開示された技術はいずれも素材の耐酸化性を改善する手段としてYを利用している。

【0004】一方、特公平2-58340号公報にはFe-Cr-Al系合金の主として酸化皮膜の剥離を防止

するために0.002~0.05重量%のLa, Ce, Pr, Ndからなる群の希土類元素（以上Lnと称する。）を含む、総量0.06重量%までの希土類元素を添加した合金、および該合金の安定化のためにZrを、また高温のクリープ強さの確保のためにNbをそれぞれC, N量との特定関係範囲内で添加した合金が提案されている。これらの公報では希土類元素の合計が0.06重量%を越えるような合金では、それ以下の場合に比べて耐酸化性がほとんど改善されないばかりか、通常の熱間加工温度では加工することが不可能であると述べている。

【0005】特公平4-8502号公報には、同じくFe-Cr-Al系をベースとする合金においてYの添加は高価なものになるとして、Ceを排除したLnまたはLnのみを0.05~0.2重量%の範囲で添加する事が提案されている。これは、Lnの添加による熱間加工性の低下原因がCeの存在にあり、さらにCeには耐酸化性をも低下させる作用があるためとしており、したがってCeだけを排除したLnを添加すれば熱間加工が可能となり耐酸化性も向上するという知見に基づくと述べている。しかしながら、Lnは化学的に活性に富む元素であり、かつ相互の化学的性質が類似しているために個々の元素の分離は簡単ではなく、Lnの一般的な混合物であるミッシュメタルに対しては非常に高価なものとなる。また、同様にCeのみを分離除去することも価格の上昇を避け得ない。さらに、これと同一出願人による特開昭63-42356号公報には、耐酸化性と酸化スケールの耐剥離性に優れたFe-Cr-Al系合金としてCe, La, PrおよびNdを総和で0.01%以上0.30%以下を含む合金が開示されているが、この合金についての熱間加工性の検討は全く行われていない。

【0006】これらの従来技術はメタル担体の高耐熱化の技術として主に酸化皮膜の密着性や耐酸化性について検討されているが、触媒のハニカム体を構成する箔として実用上重要な要求特性である、ハニカム体の構造上の耐久性に及ぼす箔素材の影響例えは高温耐力の影響については全く検討されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自動車排気の高温化に伴って問題となる従来のメタル担体の耐熱性の不足を解決すべくなされたもので、より高温のエンジン排気(900~1000°C)にも耐え得る高耐熱型メタル担体用に使用される耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼箔を提供することを目的とする。

【0008】メタル担体が用いられる環境は、エンジン排気の高温化とともに厳しさを増してきた。本発明者等は、エンジンベンチでメタル担体の耐久試験を行うに際し、従来におけるよりも100°Cだけ最高温度を高くし950°C~150°Cの間を1200回繰り返し上下させる冷熱試験を行った。その結果、従来の850°Cを最高

温度とする冷熱試験では十分に耐久性があったメタル担体も前記条件では破壊に至ることが明らかとなった。破壊箇所は、ハニカム最外周から数層内側でろう付け部を外れた波板の母材部が排気の流れ方向に破断してこの部分から内層のハニカムが排気の流れ方向下流側にずれを生じていた。破壊の原因は、定性的には急速な昇・降温過程でハニカムを保持するステンレス鋼薄板製の外筒とハニカムの間に400°C以上の温度差が生じる時期がありこのときに前記温度差による熱歪が弾性限を超えて塑性域に大きく入り込む大きさとなり、この熱歪の消長がハニカムの熱疲労破壊を惹起する点にある。

【0009】この熱歪みはハニカム体の半径方向に均一に分布するのではなく最外周から数層内側に集中する。これは、ハニカム体半径方向の温度勾配が外層側に比較し内層側で非常に大きいことと、箔材料の耐力の温度に対する変化率が温度域によって大きく異なっていることに由来している。すなわちハニカム体の半径方向に最も急激な温度勾配が発生する外層側の温度域とハニカム体を構成するフェライト系ステンレス箔の耐力が著しく低下し始める600~700°Cの温度域とが、最外周から数層の部分で合致するため、ここに大きなせん断歪みが集中するからである。

【0010】すなわち、自動車の触媒担体では、通常の使用環境にあっては箔の耐酸化性が不足しているため触媒担体が寿命に達することは希であり、むしろ走行状態に連動した加熱・冷却の繰り返しによる熱疲労によって破損し寿命に達することがほとんどである。こうした場合には箔の高温での耐力が重要であり、とりわけ上述したようにハニカム体の中の急峻な温度勾配発生部分と合致する温度領域、すなわち本発明者らの測定によると600~700°Cの温度域の箔素材の耐力が高く、かつ600°C以上での温度による耐力の低下の度合が可能な限り小さいことが、ハニカム体の構造上の寿命を向上させるのに有効であることが明らかになった。

【0011】さらに、例えば、自動車のように広く一般に供するにあたっては、まず第一に安価でかつ安定供給可能であることが望まれ、したがって素材としては成分コストが低いことはもとより、従来のステンレス鋼の大量生産工程にて比較的容易に製造でき、製造コストを低く抑えることが重要である。また、体積に対して表面積が著しく大きい箔の状態で高温の排ガスに曝されるため、当然耐酸化性にも優れていなければならない。

【0012】本発明者らは、このような現状の課題を踏まえ、上述した特性をすべて具備するような触媒担体の構成箔を開発すべく種々検討し、本発明に至ったのである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは研究の結果、箔の耐酸化性を向上させるためには、Fe-Cr-Al合金をベースにして0.01%を越えるYmの添加

が有効で、特公平2-58340号公報で開示されているLn (La, Ce, PrおよびNd) を添加する場合に比べ、飛躍的にその耐酸化性が向上することを見い出した。

【0014】さらに、上述したように加熱・冷却に伴う触媒担体の構造上の耐久性向上にはそのハニカム体を構成する箔の600~700°Cでの耐力の向上が必要であり、この目的から種々検討の結果、Nbおよび/またはTaの添加あるいはMoおよび/またはWの添加が有効であり、さらにTaおよび/またはNbの添加と同時にMoおよび/またはWを添加すると高温側の耐力がさらに向上することを見いだした。

【0015】さらに、この種のフェライト系ステンレス鋼の製造上の問題点である熱延板の韌性を調査した結果、TaあるいはNbを添加することで韌性を著しく改善することが可能で、通常のステンレス鋼の製造工程で十分大量生産可能なレベルにまでその性質を引き上げ得ることが明らかとなった。なお、こうした種々の検討に際し、Ti, ZrおよびVについてもその影響を調査したが、Tiは高温の耐力をほとんど増加させず、過剰の添加はかえって熱延板の韌性を低下させることが明らかとなり、Zrは比較的微量な範囲の添加で一旦は高温の耐力を僅かに増加させるものの、箔の耐酸化性を著しく低下させかつ熱延板の韌性をも損なうことが判明した。さらに、Vには高温の耐力向上効果も熱延板の韌性向上効果も認められないことが明らかになった。

【0016】すなわち、本発明は以上のような検討結果をもとに、高温の排ガス中にあっても箔の耐酸化性や皮膜の密着性に優れることは当然として、これをさらに改善するとともに、触媒担体の構造上の耐久性向上に効果を持ち、併せて熱間加工性や熱延板の韌性等の製造性にも優れ、かつ耐熱性にも優れたFe-Cr-Al系合金箔を提供するものである。

【0017】しかして、その具体的な手段は以下のようなものである。すなわち、本発明は重量%で、Y_m: 0.01%超0.5%以下 (ただしY_mは、Yを60%程度、希土類元素のうちGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの重希土を35%程度および希土類元素のうちLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euの軽希土を5%程度から構成される。)

A1: 4.5%以上6.5%以下

Cr: 13%以上25%以下

C: 0.025%以下

N: 0.02%以下

C+N: 0.03%以下に加えて

Nb: (93·C%/12 + 93·N%/14) × 1.2以上3%以下または

Ta: (181·C%/12 + 181·N%/14) × 1.5以上3%以下の少くとも一種を

Nb+Ta: 3%以下で含み、かつ残部Feおよび不可

避的不純物からなるFe-Cr-Al系合金箔であり、さらに上記合金箔に加えて重量%で

Mo: 1%以上4%以下または

W: 1%以上4%以下の少くとも一種を

Mo+W: 4%以下で含むFe-Cr-Al系合金箔であり、あるいは重量%で、

Y_m: 0.01%超0.5%以下 (ただしY_mは、Y60%程度、Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの重希土を35%程度およびLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euの軽希土を5%程度から構成される。)

A1: 4.5%以上6.5%以下

Cr: 13%以上25%以下

C: 0.025%以下

N: 0.02%以下

C+N: 0.03%以下に加えて

Mo: 1%以上4%以下または

W: 1%以上4%以下の少くとも一種を

Mo+W: 4%以下

で含み、かつ残部Feおよび不可避的不純物からなるFe-Cr-Al系合金箔である。

【0018】

【作用】次に本発明における各成分の限定理由並びにその作用について詳しく説明する。なお、本明細書中の化学組成はすべて重量%である。

(1) Nb: Nbは本発明にあっては、箔の高温での耐力を向上させ、触媒担体の構造上の耐久性を改善するための重要な添加元素である。

【0019】Nbの作用は鋼中のCおよびNと結合して炭窒化物を形成し、これがいわゆる析出強化作用を及ぼすことに加えて、さらに余剰の分が素地に固溶し固溶強化作用を及ぼすために高温の耐力が改善されるのである。この際析出強化作用はその効果は大きいものの、例えば、750°Cを超えるような温度域での長時間使用中に次第に析出物が凝集粗大化することにより金属組織の変化が生じ、その効果が低下する場合がある。

【0020】一方、固溶強化作用は析出強化作用ほどは効果が大きくはないが、長時間使用中においても金属組織の変化に起因する上述した作用効果の低下がほとんどない。したがって、Nbはその析出強化作用が上記のような現象により失われたとしても、なおかつ固溶強化作用を持続させるべく、C, Nの量に対して幾分過剰に添加する必要がある。このような観点から本発明者らが検討したところ、少なくとも

(93·C%/12 + 93·N%/14) × 1.2

以上の添加が必要である。

【0021】ところが、Nb量が極度に過剰になると、Laves相が析出し、鋳造後の鋼塊が割れやすくなるほか、高温の耐力も低下し始める。したがって、上限値はこの点から制限され、本発明のC, Nの量の範囲では

その量は3%である。このような事情によりNbの添加

$$Nb : (93 \cdot C\% / 12 + 93 \cdot N\% / 14) \times 1.2 \text{ 以上 } 3\% \text{ 以下}$$

さらに、Nbは熱延板の韌性を大幅に改善する効果があるが、上記添加範囲であればこの効果も十分もたらされるのである。

(2) Ta : Taは本発明にあってはNbと同様箔の高温での耐力を向上させ、触媒担体の構造上の耐久性を改善するために重要な添加元素である。

【0022】Taの作用はNbと同様の理由により析出強化作用と固溶強化作用の両者により高温の耐力を改善する。この場合にも、Nbの場合と同様にC, Nとの量*

$$Ta : (181 \cdot C\% / 12 + 181 \cdot N\% / 14) \times 1.5 \text{ 以上 } 3\% \text{ 以下}$$

さらに、TaはC, Nを固定するため熱延板の韌性を向上させる効果があるが、上記添加範囲であればこの効果は十分もたらされるのである。

【0024】なお、Ta+Nbの場合は、その上限を同様の理由で3%とする。

(3) Mo, W : MoおよびWは本発明にあっては、特に高温の耐力を向上させ、触媒担体の構造上の耐久性を改善するための重要な添加元素である。MoおよびWの作用は鋼中の素地に固溶し固溶強化作用により高温の耐力を改善することにある。その際MoおよびWはかなりの量まで有害な析出相を形成せずに固溶し、大きな強化作用が得られる。また、高温長時間の加熱に対しても金属組織変化がほとんど生じないため、強化作用の経時変化がほとんど起こらない。

【0025】こうした観点から、Moおよび/またはWの添加量が決定され、本発明者の検討結果によれば、十分な固溶強化作用を得るためにMoの添加量は1%以上必要であり、またWの場合も1%が下限値となる。一方、Mo, Wともにそのほとんどが固溶するため添加量の増加とともに金属素地が強化されるのであるが、過剰に添加した場合には韌性が低下する。したがって、MoおよびWの添加量はこの点から制約され、上限値は両者ともに4%である。また、MoとWを同時に複合添加しても同様の効果が得られるが、この際の上限値はMo+Wで4%以下が望ましい。

【0026】一方、上述したように、本発明にあっては、高温の耐力はTaおよび/またはNbの適量添加によって向上できるのであるが、Ta, Nbの強化作用のうち析出強化による効果は高温での使用中に次第に減少する場合があり、また過剰の添加は逆に高温耐力を低下させる。しかしながら、Moおよび/またはWは、Taおよび/またはNbの存在下にあってもその効果がなんら影響されないので加えて、かなりの量まで有害な析出相を形成することなく素地に固溶し大きな固溶強化効果が得られる。すなわち、Taおよび/またはNb添加により高温強度を改善した合金に、さらにMoおよび/またはWを添加することにより高温における耐力をさらに一段向上させることが可能となるのである。

範囲は以下のようになる。

$$Nb : (93 \cdot C\% / 12 + 93 \cdot N\% / 14) \times 1.2 \text{ 以上 } 3\% \text{ 以下}$$

*的関係においてその添加範囲が限定され、少なくとも、
(181 \cdot C\% / 12 + 181 \cdot N\% / 14) \times 1.5
以上の添加が必要である。

【0023】一方、TaはNbと同様、極度に過剰に添加されるとLaves相を形成しNbの場合と同様の弊害を引き起こす。したがって、上限値はこの点から制限され、本発明者らの検討によれば3%以下である。このような事情によりTaの添加範囲は以下のようになる。

$$Ta : (181 \cdot C\% / 12 + 181 \cdot N\% / 14) \times 1.5 \text{ 以上 } 3\% \text{ 以下}$$

(4) C, N : C, Nはともに本発明にあっては、熱延板の韌性を著しく低下させる。この悪影響をTaまたはNbの作用によって抑えることができるが、Cが0.025%超える場合、またはNが0.02%超える場合、もしくはC+Nの合計量が0.03%超える場合には韌性を回復させることができ難くなる。従って、この点からは、

$$C : 0.025\% \text{ 以下,}$$

$$N : 0.02\% \text{ 以下, でかつ}$$

$$C+N : 0.03\% \text{ 以下, がその範囲となる。}$$

【0027】また、C, Nは炭窒化物として析出し、これが析出強化作用により高温の耐力を向上するという望ましい作用効果をも併せるものであるが、上述したようにこれは析出物が粗大化するとその効果が低下する。

C, Nが多量に含まれる場合には、たとえTaおよび/またはNbが上記下限値以上添加されていても、この析出物の粗大化が促進され強化効果の減少速度が大きくなる。すなわち、C, Nが多量に含まれる場合には、炭窒化物の平均粒子サイズが大きくなるのであって、析出強化に有効な均一微細な析出形態とはなり難いのである。この点からC, Nの含有量は制限され、本発明にあっては、C : 0.025%以下、N : 0.02%以下でかつ、C+N : 0.03%以下程度である。以上の事情により、結局C, Nの範囲は、

$$C : 0.025\% \text{ 以下,}$$

$$N : 0.02\% \text{ 以下, でかつ}$$

$$C+N : 0.03\% \text{ 以下, となる。}$$

(5) Ym : まず、Ym (Yミッシュ) とは、希土類元素のうち周期律表中のYとLa (原子番号57) 以降Lu (原子番号71) までの16元素 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) の混合物の総称であり、本発明の場合、添加原料としてはより安価なYのミッシュメタルを用いることができる。このYmは、Yが60%程度、重希土 (希土類元素のうちGd以下Luまで) 35%程度、軽希土 (希土類元素のうちLa~Eu) 5%程度で構成されるものである。Ymは、排ガス中の箔の異常酸化発生に対する抵抗を向上させる効果があ

り、箔の排ガス中での異常酸化発生までの寿命は、Ymが0.01%を超えるとそれ以下の場合に比べて著しく向上するが、0.5%を超えると再度低下し始める。したがって、その範囲は0.01%超0.5%以下に限定される。

【0028】一方、多量にYmを添加した場合であっても、熱間加工性は良好で、特公平4-8502号公報で述べられているように、Ln (La, Ce, Pr, Ndの混合物)を多量に添加した場合のように熱間加工性を低下させることはない。この理由は、多量にLnを添加した時には、低融点のCe-richな相を形成するのに対し、多量にYmを添加した時には、Ym中のYがFeとの高融点金属間化合物を形成するためである。すなわち、このような点からも偏析の大きい工場での量産規模の大型鋼塊を前提にした場合、Ymの添加は有効である。

(6) Al:Alは本発明にあっては耐酸化性を確保する基本元素であって、4.5%未満では箔の場合、排ガス中での酸化皮膜の保護性が悪く、たやすく異常酸化を発生するため、触媒の担体としてその使用に耐えない。一方、6.5%を超えて含まれると、熱延板の韌性が極度に低下し製造性が損なわれることに加えて、箔の熱膨張係数が大きくなり、触媒担体として使用した場合には加熱・冷却の繰り返しによる熱疲労が大きくなる。したがって、本発明にあってはAlは4.5%以上6.5以下がその範囲になる。

(7) Cr:Crはステンレス鋼の耐食性を確保する基本元素である。本発明にあっては、耐酸化性の主体はAl₂O₃皮膜にあるが、Crが不足するとその密着性や保護性が低下する。一方、Crが過剰になると熱延板の韌性が低下するため、その範囲は13%以上25%以下となる。

(8) その他の不純物：

Mn: Mnは本発明にあっては、特に極初期の酸化皮膜中に濃化し、以後のAl₂O₃皮膜の形成に害を及ぼし皮膜に構造的欠陥を残存させる一因となるので0.3%以下に制限することが望ましい。

Si: Siは耐酸化性を向上させる一方、熱延板の韌性を大きく低下させる元素である。本発明のような高Alフェライト系ステンレス鋼は本来耐酸化性に優れているため、韌性の点からSiは少量に抑えることが望まし

く、その上限値は0.5%である。

P: Pにはフェライト系ステンレス鋼の韌性を低下させる作用があるため、本来的な性質として韌性に劣るFe-Cr-Al系ステンレスにあってはこの点から添加量は制限され、本発明にあってはその量は0.1%である。また、このような範囲のPの添加は、耐酸化性に対し悪影響を及ぼさない。

【0029】S:Sは耐酸化性を低下させるため、本発明にあっては0.003%以下に抑えることが望ましい。このような構成をもつ本発明Fe-Cr-Al系合金は、通常のフェライト系ステンレス鋼の量産工程と同様の溶解、熱間圧延、冷間圧延の工程に、必要に応じて適宜焼純工程を組み合わせることによって50μm程度の箔にまで製造可能である。また、こうして製造された箔、およびこの箔を用いて構成された排ガス浄化触媒担体および該触媒装置は、高温の燃焼排ガス雰囲気中の異常酸化の発生する抵抗が著しく大きいのみならず、箔の高温での耐力が高いためハニカム体としての熱疲労に対する抵抗が大きく、加熱・冷却を繰り返す使用条件にあってもその構造上の耐久性に優れているのである。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明の効果をさらに詳しく説明する。

実施例1

表1に本発明に關わるFe-Cr-Al系合金および比較材の化学成分を示す。これらはいずれも20Cr-5Alをベースに耐酸化性を確保する目的でYmを添加しまた、高温耐力を高めする目的でNb, Ta, Mo, Wを単独または複合添加した成分である。比較材としては強化元素無添加のもの、Tiを添加したもの等を示す。

【0031】表1に示す成分のFe-Cr-Al系合金を100kg真空高周波炉にて溶解鍛造後、1200℃に加熱し熱間にて30%の圧延後空冷し、さらに1150℃に1時間保定後直ちに熱間圧延し、厚さ4mmまで仕上げて自然放冷した。さらに、この熱延板をショットブロスト、酸洗等により脱スケールし、冷間圧延（一部の合金は温間圧延した）、焼純、脱スケールを繰り返し、板厚50μm程度の箔コイルを作製した。

【0032】

【表1】

11

12

	Mark	C	N	C+N	Cr	Al	Nb	Ta	Nb+Ta	Mo	W	Mo+W	Y _m	その他	(重量%)
実施例	A	0.011	0.0085	0.0195	20.10	5.34	0.30	—	0.30	—	—	—	0.081	—	
"	B	0.010	0.0088	0.0188	21.09	5.29	—	1.18	1.18	—	—	—	0.089	—	
"	C	0.010	0.0071	0.0181	19.98	5.24	—	—	—	2.61	—	2.61	0.101	—	
"	D	0.007	0.0041	0.0111	20.09	5.28	—	—	—	—	—	2.50	2.50	0.086	—
"	E	0.006	0.0044	0.0104	20.30	5.19	0.31	0.90	1.21	—	—	—	0.091	—	
"	F	0.008	0.0053	0.0133	20.10	5.23	0.30	—	0.30	1.61	—	1.61	0.070	—	
"	G	0.009	0.0063	0.0153	20.54	5.28	0.31	—	0.31	—	—	1.30	0.089	—	
"	H	0.007	0.0066	0.0136	19.97	5.21	—	1.09	1.09	1.11	—	1.11	0.097	—	
"	I	0.008	0.0053	0.0133	19.99	5.16	—	0.99	0.99	—	1.44	1.44	0.078	—	
"	J	0.009	0.0055	0.0145	20.31	5.16	—	—	—	—	1.61	1.11	2.72	0.076	—
"	K	0.011	0.0064	0.0174	20.34	5.21	0.31	—	0.31	1.02	1.11	2.13	0.081	—	
"	L	0.008	0.0060	0.0140	20.10	4.99	0.30	0.81	1.11	—	1.02	1.02	0.089	—	
"	M	0.007	0.0041	0.0111	20.20	5.10	0.31	0.72	1.03	1.19	—	1.19	0.090	—	
"	N	0.011	0.0085	0.0195	20.54	5.01	—	0.99	0.99	1.09	1.08	2.17	0.086	—	
"	O	0.006	0.0057	0.0117	19.74	4.99	0.20	0.71	0.91	1.11	1.08	2.19	0.083	—	
"	P	0.008	0.0075	0.0155	20.66	5.11	0.31	—	0.31	—	—	—	0.054	—	
"	Q	0.009	0.0067	0.0157	20.30	5.26	0.30	—	0.30	1.51	—	1.51	0.049	—	
"	R	0.008	0.0084	0.0164	21.15	5.23	0.62	—	0.62	—	—	—	0.061	—	
比較例	S	0.007	0.0049	0.0119	20.10	5.28	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	Ln=0.08*	
"	T	0.008	0.0060	0.0140	20.34	5.24	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	Ln=0.107*
"	U	0.012	0.0042	0.0162	19.97	5.21	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	Ti=0.05*	
"	V	0.0058	0.0073	0.0131	20.15	5.11	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	
"	W	0.0085	0.0049	0.0134	21.01	5.19	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	0.27Ln* 0.018P

(注) *印は、本発明の範囲から外れていることを示す。

【0033】この際、比較例Wには圧延中割れの発生が認められ、また比較例Vには仕上がり後の板の観察によって比較的軽微ではあるが、耳割れおよび表面割れが認められた。他の鋼は実施例、比較例ともに熱間圧延特に問題は発生しなかった。これらの結果を表2の熱間

圧延性の欄に熱延板に割れの発生したものは×印で、問題のなかたものは○印でまとめて示す。

40 【0034】

【表2】

箔材種別	箔材のCr, Al以外の主要成分	熱間加工性	熱延板韧性
A 実施例	0.3Nb-0.08Ym	○	◎
B "	1.2Ta-0.09Ym	○	◎
C "	2.6Mo-0.1Ym	○	○
D "	2.5W-0.09Ym	○	○
E "	0.3Nb-0.9Ta-0.09Ym	○	◎
F "	0.3Nb-1.6Mo-0.07Ym	○	◎
G "	0.31Nb-1.3W-0.09Ym	○	◎
H "	1Ta-1Mo-0.1Ym	○	○
I "	1Ta-1.4W-0.08Ym	○	○
J "	1.6Mo-1.1W-0.08Ym	○	○
K "	0.3Nb-1Mo-1W-0.08Ym	○	◎
L "	0.3Nb-0.8Ta-1W-0.07Ym	○	◎
M "	0.3Nb-0.7Ta-1.1Mo-0.08Ym	○	○
N "	1Ta-1Mo-1W-0.07Ym	○	○
O "	0.2Nb-0.7Ta-1.1Mo-1.1W-0.08Ym	○	○
P "	0.3Nb-0.05Ym	○	◎
Q "	0.3Nb-1.5Mo-0.05Ym	○	◎
R "	0.3Nb-1Mo-0.05Ym	○	◎
S 比較例	0.08Ln	○	○
T "	0.107Ln-0.05Ti	○	○
U "	0.9Mo-0.08Ym	○	○
V "	5Mo-0.07Ym	○	×
W "	0.27Ln-0.018P	×	×

【0035】次に、これらの熱延板の韧性を調べた。結果を表2に示す。韧性の評価は、JIS規格に準拠したサブサイズ（厚み：2.5mm）のVノッチシャルピー試験片を圧延方向と平行に採取し衝撃試験を行い、一試験温度における衝撃吸収エネルギーの3点の平均値が⁴⁰3kJ/gm²を超える温度で評価した。ここで、この温度が50℃以下のものを◎印、50℃超100℃以下のものを○印、100℃超のものを×印とした。◎印のものは工場での大量生産時にも何ら特別な処置を要さずに、通常のフェライト系ステンレス鋼と同様の通板製造が可能であり、○印は若干の加熱処理を必要とする場合もあるが基本的には大量生産が十分可能なものである。一方、×印は工場生産が全く不可能ではないものの、その際に板の温度管理や取り扱いに常に注意が必要であり、生産性が極度に低下し生産コストが著しくアップすると判

断できるものである。

【0036】本発明の合金は、いずれも熱間加工性および熱延板の韧性に優れ、工場での大量生産が比較的容易であると判断された。以上のように、本発明のステンレス鋼は製造性に非常に優れたものである。

実施例2

実施例1で作製した各箔材の耐酸化性の評価は、以下のようにした。箔コイルから板厚50μm、幅20mm、長さ25mmの試験片を採取し、ガソリンエンジンの排気ガスを導入した加熱炉中の雰囲気で酸化試験を行った。この際、1150℃で25時間加熱後放冷する試験を各箔材に異常酸化が発生するまで行った。これらの結果を表3の耐酸化性の欄に示す。異常酸化寿命が200時間以上の箔材を○印で、200時間未満の箔材を×印で示す。本実施例の各鋼箔はいずれも200時間以上の寿命

を示した。

【0037】

*【表3】

*

箔材種別	箔材のCr, Al以外の主要成分	高温耐力		耐 酸 化 性	エンジン耐久試験結果	
		600 °C	700 °C		ズレの発生の有無	合 否
A 実施例	0.3Nb-0.08Ym	○	○	○	1200サイクルでズレなし	○
B "	1.2Ta-0.09Ym	○	○	○	"	○
C "	2.6Mo-0.1Ym	○	○	○	"	○
D "	2.5W-0.09Ym	○	○	○	"	○
E "	0.3Nb-0.9Ta-0.09Ym	○	○	○	"	○
F "	0.3Nb-1.6Mo-0.07Ym	○	○	○	"	○
G "	0.31Nb-1.3W-0.09Ym	○	○	○	"	○
H "	1Ta-1Mo-0.1Ym	○	○	○	"	○
I "	1Ta-1.4W-0.08Ym	○	○	○	"	○
J "	1.6Mo-1.1W-0.08Ym	○	○	○	"	○
K "	0.3Nb-1Mo-1W-0.08Ym	○	○	○	"	○
L "	0.3Nb-0.8Ta-1W-0.07Ym	○	○	○	"	○
M "	0.3Nb-0.7Ta-1.1Mo-0.08Ym	○	○	○	"	○
N "	1Ta-1Mo-1W-0.07Ym	○	○	○	"	○
O "	0.2Nb-0.7Ta-1.1Mo-1.1W-0.08Ym	○	○	○	"	○
P "	0.3Nb-0.05Ym	○	○	○	"	○
Q "	0.3Nb-1.5Mo-0.05Ym	○	○	○	"	○
R "	0.3Nb-1Mo-0.05Ym	○	○	○	"	○
S 比較例	0.08Ln	×	×	○	550サイクルでズレ発生	×
T "	0.107Ln-0.05Ti	×	×	○	740 "	×
U "	0.9Mo-0.08Ym	×	×	○	870 "	×
V "	5Mo-0.07Ym	-	-	-	-	-
W "	0.27Ln-0.018P	-	-	-	-	-

【0038】実施例3

実施例1の化学成分をもつ各箔材が、薄板段階で1200°Cで15分間焼鈍された後、高温引張試験片として採取され、この試験片にJISに従って高温引張試験が行われ、600°Cおよび700°Cにおける耐力が測定された。その結果を表3の高温耐力の欄に示す。高耐力化の達成判定基準は、600°Cでの耐力が22kgf/mm²以上、700°Cでの耐力が11kgf/mm²以上とし、これらの基準を越えたものを○印で、越えなかったものを×印で示した。なお、耐力は各3実験値の平均値とした。実施例の合金はいずれも良好な高温耐力を示す。

40 実施例4

次に、実施例1で作製した箔に波付け加工したもの（波板）と、この加工なしの箔（平板）帶および板厚1.5mmのフェライト系ステンレス円筒外筒から、図1に示すごとく、1リットルサイズ（113mmφ×1000mm長さ）の容積を持つメタル担体を製作した。さらに、このようにして製作した担体に触媒を担持して、エンジンベンチ試験に供した。なお、図中1は外筒、2は平板、3は波板、4はセルである。

【0039】メタル担体のエンジンベンチ試験は、メタル担体触媒をエンジンの排気ガス経路に装着した後、入

(10)

特開平5-277378

17

り側排ガスの最高温度を950℃、最低温度を150℃以下とする加熱・冷却のサイクルを1200回繰り返す冷熱試験を行い、途中でズレを生じたものはその時点で試験を中止した。ここで、ズレとは、箔切れがハニカム体の全周に渡り、外筒よりハニカム体が排ガス流方向へ後退したものという。得られた結果を表3に示す。冷熱試験に合格したものを○印で、不合格のものを×印で示した。試験後、実施例のハニカム体においても、わずかなセル変形は生じたが、その他の激しい損傷は生じなかつたのに対し、比較例においては排ガス流方向へのハニカム体のズレの他、セルの潰れ、箔切れ等大きな損傷を受けていた。また、実施例のハニカム体のフクレ（ハニカム体が元の長さより伸びたもの。）は、いずれも3%以下であった。

【0040】表3から明らかなように、600℃および700℃における耐力の低い比較例の箔材を使用したメタル担体は、高温型の冷熱耐久1200回の試験には耐えられなかつたのに対し、600℃および700℃における耐力が高い実施例の箔材を使用したメタル担体は、いずれも1200回の冷熱耐久試験後もズレはなく、高温型の冷熱耐久試験に合格した。600℃および700℃の耐力を高くした実施例の箔材からなるメタル担体は、ハニカム体の構造上の耐久性に優れている。

【0041】

10

18

【発明の効果】実施例からも明らかに、本発明におけるFe-Cr-Al系合金は、熱間での加工性および熱延展性が良好で箔等の製造性に優れていると共に、かつ耐酸化性および異常酸化発生に対する抵抗力に優れており、更に、特に注目すべきは高温域における耐力が高いことから優れた耐熱疲労性を有している。従って該合金箔を用いたメタル担体はハニカム構造体として排ガス中での耐酸化性および形状変化・破壊等の不具合発生に対する構造耐久性に特に優れている。

【0042】以上により、本発明の合金箔に使用した自動車排気処理触媒用高耐熱型メタル担体は、950℃を最高温度とするエンジン冷熱試験にも耐える高い耐熱特性を有するのでエンジン排気の高温化に十分適応し得るものであり、従ってその産業上の効果は極めて大きいものである。

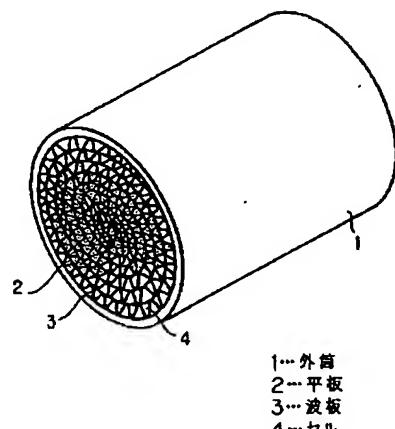
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合金箔で造られたメタル担体を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1…外筒
- 2…平板
- 3…波板
- 4…セル

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.5

C 22 C 38/26

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所